第29卷 第8期
2015年8月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 8
August 2015

原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料700℃的氧化行为*

张来启 段立辉 林均品

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室 北京 100083)

摘 要 研究了不同SiC体积分数原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料在700℃空气中1000 h的长期氧化行为。结果表明: 复合材料氧化1000 h后, 均未发生pest现象。复合材料的氧化抗力明显好于单一$MoSi_2$, 原位合成复合材料的氧化抗力好于传统的热压商用$MoSi_2$粉末和SiC粉末混合物制备的复合材料(外加复合材料)。复合材料氧化膜相组成仅为非晶SiO_2, 材料的氧化过程主要是O_2与$MoSi_2$的作用, SiC未发生氧化。材料在700℃下仍发生硅、钼的同时氧化, 因MoO_3的挥发较快没有晶须形成, 因而在材料表面快速形成一薄层连续、致密的非晶SiO_2保护膜, 使材料表现出优异的长期抗氧化性。

关键词 材料失效与保护, $MoSi_2$-SiC复合材料, 原位合成, 低温氧化行为, pest现象

分类号 TB333, TG178 文章编号 1005-3093(2015)08-0561-08

Oxidation Behavior of *in-situ* Synthesized $MoSi_2$-SiC Composites at 700℃

ZHANG Laiqi** DUAN Lihui LIN Junpin

(*State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.50871012 and National Basic Research Program of China No.2011CB605502.

Manuscript received October 8, 2014; in revised form February 9, 2015.

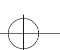
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62334925, E-mail: zhanglq@ustb.edu.cn

ABSTRACT The long-term air oxidation behavior of *in situ* synthesized composites $MoSi_2$-SiC with different volume fractions of SiC at 700 ℃ for 1000 h was investigated. The disintegration (pest) of the composites has not been observed after oxidation for 1000 h. The oxidation resistance of composites is significantly higher than that of monolithic $MoSi_2$. The *in situ* synthesized composite $MoSi_2$-30%SiC possesses higher oxidation resistance than the traditional composite with the same chemical composition fabricated by hot-pressing the mixture of commercial powders of $MoSi_2$ and SiC. The oxide scale formed on the prepared composite is only composed of amorphous silica, therefore, the oxidation reaction of the materials may mainly occur between $MoSi_2$ and O_2. Silicon and molybdenum may simultaneously be oxidized at 700℃ for the composite, however, due to the faster volatilization of MoO_3, thereby a thin continuous and dense amorphous SiO_2 protective scale is rapidly formed on the composite surface, so the composite exhibits excellent long-term oxidation resistance.

KEY WORDS materials failure and protection, $MoSi_2$-SiC composite, synthesized *in situ*, oxidation behavior at low temperature, pest

$MoSi_2$具有高熔点(2030℃)、低密度(6.24 g/cm^3)、优异的高温抗氧化能力、与金属同水平的导热性及低的热膨胀系数, 是继镍基高温合金与TiAl基金属间化合物合金之后极具竞争力的高温结构材料。但是$MoSi_2$的低温韧性不足, 高温强度不高, 特别是发生在低温下的氧化pest(灾难性氧化, 即材料由块状变成粉末状)[1], 制约了它的实际应用。Fitzer[1]发现, 单一$MoSi_2$在400-800℃氧化时由块状变为粉末, 导致材料灾难性毁坏。因此, 对$MoSi_2$及其复合材料低温氧化性能的研究备受关注。但是到目前为止, 对低温pest氧化机制仍然众说纷纭, 主要有以下几种看法: 挥发性Mo的氧化物的形成导致SiO_2保护膜不

* 国家自然科学基金50871012和国家重点基础研究发展计划2011CB605502资助项目。
2014年10月8日收到初稿; 2015年2月9日收到修改稿。
本文联系人: 张来启, 教授



连续和松散[2]; 样品中的孔隙和裂纹导致了pest现象的发生[3]; 汽态元素(O或N)在晶粒间优先扩散导致pest现象[4]; pest现象的产生与材料的致密度、氧分压有关[5]。基于上述对pest现象的不同看法, 许多学者力图通过不同的途径改善$MoSi_2$的低温氧化行为。主要方法包括: 提高$MoSi_2$的纯度和致密度[6, 7]; 改善$MoSi_2$的组织结构[8]; 添加与氧有亲和力的元素[9-11]; 加入增强相复合化[12-14]; 高温预氧化形成致密的SiO_2膜[15, 16]。由此可见, 目前$MoSi_2$低温pest现象的氧化机理还尚未搞清, 也尚无有效的途径减少或消除pest现象。

SiC因与$MoSi_2$有好的热力学和化学相容性, 并具有优异的抗氧化性, 已成为改善$MoSi_2$性能的主要增强体之一。用原位合成工艺制备的复合材料, 因增强体在基体内原位生成而具有清洁、无氧化、结合性能好的界面, 而且颗粒的均匀分布有利于材料力学性能尤其是高温力学性能的改善, 已广泛应用于复合材料的制备。

本文课题组用原位合成工艺制备$MoSi_2$-SiC复合材料, 对其组织和力学性能进行了深入系统的研究, 发现其低温韧性、高温强度以及高温蠕变抗力得到明显改善[17-19]。但是关于该复合材料的氧化行为, 只考察了低温500℃的氧化抗力[20]。目前关于$MoSi_2$-SiC复合材料氧化行为的研究大多局限于高温, 对其低温氧化行为的研究甚少, 而对用原位合成方法制备的$MoSi_2$-SiC复合材料的低温长期氧化行为的研究更少。$MoSi_2$发生低温加速氧化导致pest的温度范围是400−800℃, 本文作者前期研发的原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料在500℃、1000 h没发生pest, 但是在这个温度范围的其它温度是否发生pest有待考察。本文研究不同SiC含量原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料在空气中700℃、1000 h的氧化行为, 并探讨其氧化机制。

1 实验方法

实验用材料为用原位合成方法制备的$MoSi_2$-SiC复合材料[18], SiC含量分别为10%, 20%, 30%和45%(体积分数, 下同), 对应的样品分别记为MoSiC10, MoSiC20, MoSiC30和MoSiC45。对比实验所用的单一$MoSi_2$[18]记为MS, 传统的热压商用$MoSi_2$粉末和SiC粉末混合物制备的$MoSi_2$-30%SiC复合材料(外加复合材料)记为WS[19]。经Mo丝线切将6种材料割成尺寸为15 mm×10 mm×1 mm的氧化试样, 再用金相砂纸将其表面磨至1000#, 然后在丙酮中超声波清洗、吹干。

氧化实验在箱式电阻炉中进行, 实验介质为自然对流的空气, 实验温度为700℃。为了保证样品的6个面都与空气充分接触, 将样品斜置于陶瓷坩锅(坩锅要在950℃进行至少48 h的空烧, 直至质量误差小于0.0001 g)内。每隔一定时间取出样品, 自然冷却后用电子分析天平(感应量10^{-4}g)将样品连同坩锅一起称量。样品氧化时间为1000 h。

用Rigaku D-MAX型X射线衍射仪(XRD, Cu-K_α)分析氧化样品表面的相组成, 用SUPRA 55型扫描电镜(SEM)及其附带的能谱(EDS)对氧化层表面进行形貌观察和成分分析。用PHI Qantera X射线光电子能谱(XPS)进行氧化样品表面相组成分析, 探测深度仅为2 nm, AlK_α(1486.6 eV), 检测区域为300 μm×300 μm。对试样做全扫描和各元素的窄扫描, 根据化学位移来确定各元素价态。由于试样表面荷电会造成结合能偏差, 用C1s结合能284.6 eV进行校正。对于重叠的谱峰, 使用XPS peak软件进行分峰处理。

2 实验结果

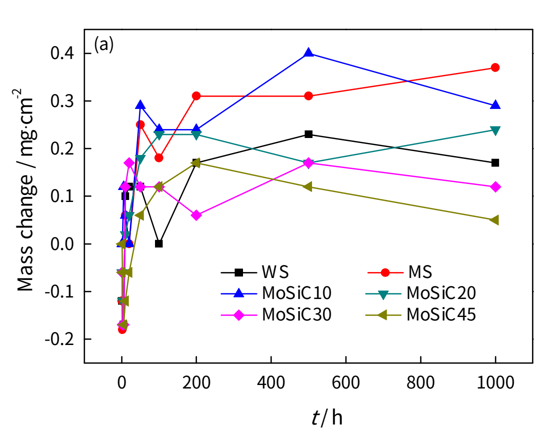
2.1 氧化动力学

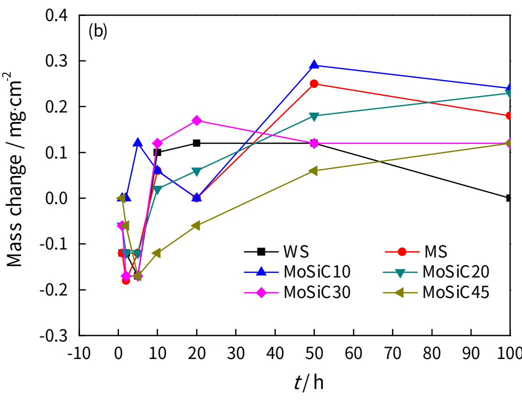
图1给出了6种材料700℃氧化1000 h后的动力学曲线。由图1可见, 各试样的质量变化都很小, 与500℃的动力学曲线相比较[20], 只相当于其孕育期阶段的质量变化, 说明在700℃6种材料都表现出很强的氧化抗力。

观察氧化时间对材料氧化程度的影响发现, 在开始的5 h内(图1c)试样都出现少量的质量损失。其原因之一是在清洗试样时其所带水分、杂质等的蒸发, 原因之二是氧化过程中形成的氧化产物的挥发。氧化20 h后各试样的质量都开始不同程度地增加(图1b)。图1c曲线的变化趋势表明, 在0−20 h之间材料氧化产生的质量增加并不是持续的上升趋势, 而是时低时高。这说明, 在氧化过程中出现氧化物挥发。从图1b可见, 20 h后曲线相对很稳定。比较曲线质量的变化, 发现后面曲线波动的原因是称量误差所导致(前后只差0.1 mg/cm^2)。另外, 6条曲线互相交错, 并没有明显的分歧, 表明各材料的氧化抗力相近。当氧化进行到200 h时氧化质量增加最大的仅为0.31 mg/cm^2, 氧化速率为0.0016 $mg/(cm^2\cdot h)$。氧化500 h时氧化质量增加最大的为0.4 mg/cm^2, 但氧化速率降为0.0008 $mg/(cm^2\cdot h)$, 表明氧化变得越来越慢。由图1a可见, 大约氧化500 h后曲线开始发生分歧, 单一$MoSi_2$(MS)材料的质量增加比$MoSi_2$-SiC复合材料的高, 说明复合材料的氧化抗力高

于单一$MoSi_2$。外加WS与原位MoSiC30比较, 前者的质量变化较大, 表明原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料的氧化抗力比外加复合材料的高。当氧化进行到1000 h时氧化质量增加最大的为单一$MoSi_2$, 增加量为0.37 mg/cm², 但是氧化速率降为0.00037 mg/(cm²·h), 与500℃时的0.15 mg/(cm²·h)[20]相比较近乎趋于0。

以上结果表明, 样品在20 h之前发生的质量变化比较大, 氧化比较严重, 且氧化产物挥发, 而后的氧化相对稳定, 氧化产物几乎没有挥发。但从1000 h总体来看, 在700℃6种材料的动力学曲线的变化都很小, 材料经1000 h的长期氧化都表现出优异的氧化抗力。





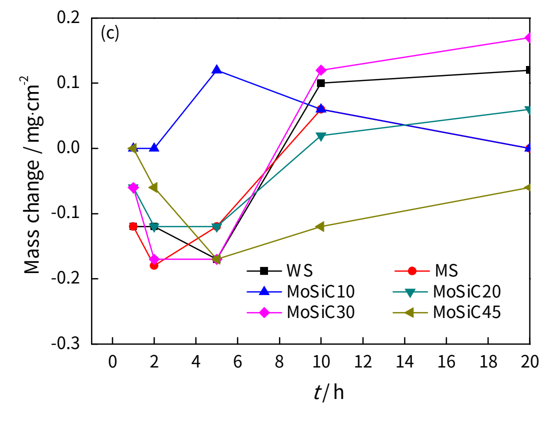


图1 6种材料样品在700℃氧化1000 h的动力学曲线及局部放大图

Fig.1 Oxidation kinetics curves of samples MoSiC10, MoSiC20, MoSiC30, MoSiC45, MS and WS at 700 ℃ for 1000 h (a) and the enlarged views of 0-100 h (b) and 0-20 h (c)

2.2 氧化膜相的组成

图2给出了MoSiC30、MS和WS样品氧化1000 h后的XRD谱, 可见样品的XRD衍射峰主要为$MoSi_2$和SiC, 完全是基体的衍射峰, 未出现氧化物的衍射峰, 也没有非晶特征包出现。这充分证明, 在700℃氧化膜很薄, XRD无法检测到其信息(XRD的检测深度一般为10 μm)。

由于XPS可检测最表面几个纳米氧化膜的相组成, 对上述氧化1000 h样品MS、MoSiC10和MoSiC30进行了XPS分析, 结果如图3所示。Si2p的XPS窄扫描图谱表明, 3个样品的结合能几乎完全相同, 都为103.3 eV, 对应相为非晶SiO_2。结合表1 XPS分析结果表明, 此时3个样品表面基体中的Si都氧化成Si^{4+}, 其Si2p的结合能峰强没有很大差别, 说明氧化膜中都含有大量的SiO_2非晶相。

Mo3d的XPS窄谱图表明其结合能峰强都较低, 结合表1中Mo的原子分数可见其含量完全可以忽略不计(检测极限: 0.5%左右)。图谱中也没有明显的峰值, 说明氧化膜表面几乎不存在Mo的氧化物。结合图1动力学曲线可知, 其氧化产物可能具有一定的挥发性, 随着氧化的进行全部挥发掉。但比较发现, 样品MS的Mo原子分数相对较高, 其结合能峰为232.8 eV, 对应相为MoO_3, 表明样品MS氧化膜表面含有很少量的未全部挥发掉的MoO_3相。但是, 根据XPS图谱特点分析可知, 其Mo3d的结合能峰都可以忽略。且表1中的数据表明, Mo的原子分数值都到了检测极限, 完全可以忽略氧化膜表面所形成的MoO_3氧化物。

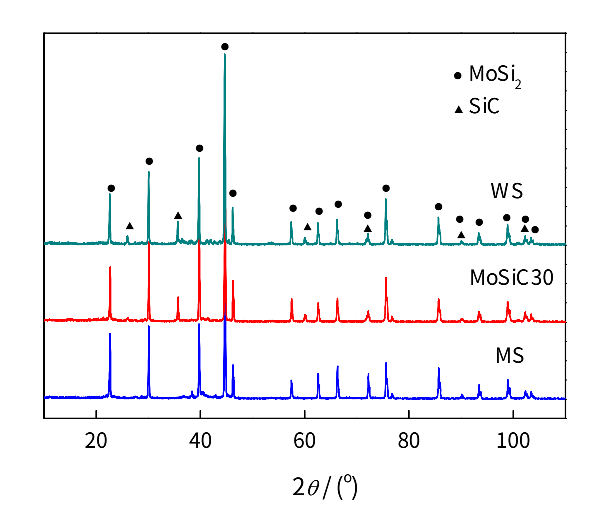
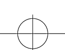


图2 WS、MS和MoSiC30样品氧化1000 h后的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of samples WS, MS and MoSiC30 after oxidation for 1000 h



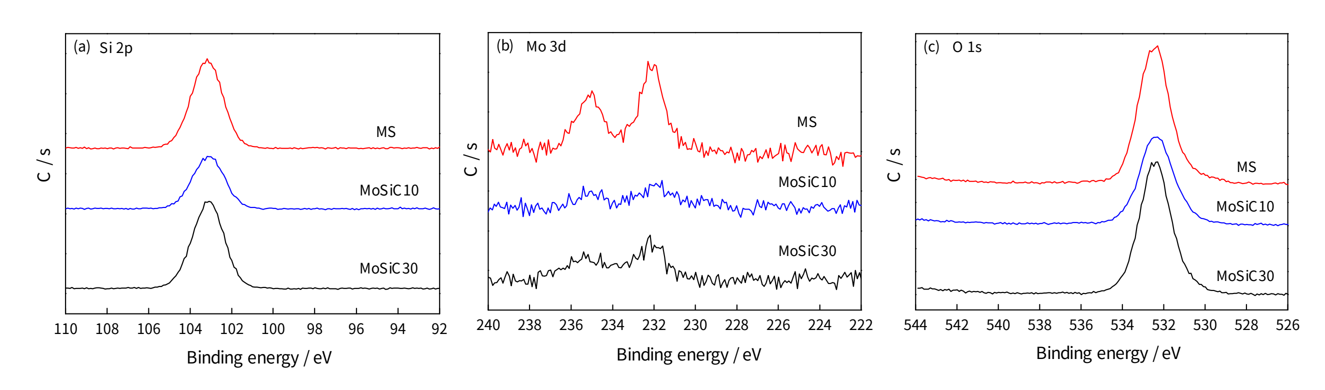


图3 MS、MoSiC10、MoSiC30氧化膜表面Si2p、Mo3d、O1s的XPS窄谱图

Fig.3 Si2p, Mo3d and O1s XPS narrow spectra of the oxide scale surfaces of MS, MoSiC10 and MoSiC30

表1 样品 MS、MoSiC10、MoSiC30的XPS分析结果

Table1 XPS analytical results of samples MS, MoSiC10 and MoSiC30

Sample	Element	Binding energy /eV	Corresponding phase	Atom fraction/%
MS	Mo3d	232.2	MoO_3	0.50
	Si2p	103.3	SiO_2	28.12
	O1s	532.2	SiO_2	71.38
MoSiC10	Mo3d			0.25
	Si2p	103.3	SiO_2	32.11
	O1s	532.2	SiO_2	67.64
MoSiC30	Mo3d			0.15
	Si2p	103.3	SiO_2	29.79
	O1s	532.2	SiO_2	70.26

进一步分析O1s的XPS窄扫描谱图, 表明3个样品的O1s结合能峰几乎完全一致, 参照其结合能可知都为532.2 eV, 对应相为非晶SiO_2, 与Si2p的XPS图谱分析结果完全相吻合。

以上Si2p、Mo3d、O1s的XPS窄扫描谱图分析结果表明, 在700℃经过1000 h长期氧化后样品表面基体中的Si和Mo同时被氧化成Si^{4+}和Mo^{6+}。氧化产物MoO_3随着氧化时间的进行全部挥发掉, 氧化膜表面完全被一层SiO_2非晶相所覆盖(表1)。这层连续致密的SiO_2保护膜, 阻碍了氧的进一步扩散, 对基体起到很好的保护作用。因此, 材料即使氧化到1000 h其质量变化几乎可以忽略不计, 表现出优异的氧化抗力。

2.3 氧化膜的宏观形貌

图4给出了6个样品氧化1000 h后样品表面的宏观形貌。与500℃的氧化膜宏观形貌[20]截然不同。样品表面形成一薄层黑色的氧化膜, 已看不到基体颜色, 直观来看氧化膜较致密, 且没有裂纹出现, 也无剥落现象, 在700℃氧化时的抗氧化性明显比500℃时的高。

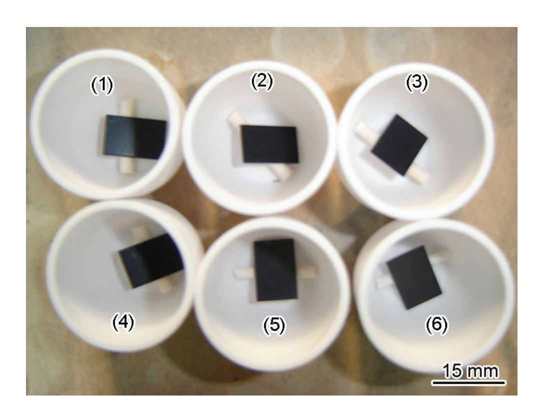


图4 6种材料样品在700℃氧化1000 h后表面的宏观形貌

Fig.4 Macro surface morphologies of samples MoSiC10 (1), MoSiC20 (2), MoSiC30 (3), MoSiC45 (4), WS (5) and MS (6) oxidized at 700℃ for 1000 h

2.4 氧化膜表面的SEM形貌

图5给出了6个样品在700℃经过1000 h长期氧化后氧化膜表面的SEM像。由上述XPS分析可知, 其氧化膜表面都覆盖一薄层SiO_2非晶相, 由于氧化膜较致密, 从图5没有观察到氧化膜表面出现裂纹, 这对基体起到了很好的保护作用, 阻碍了氧向内

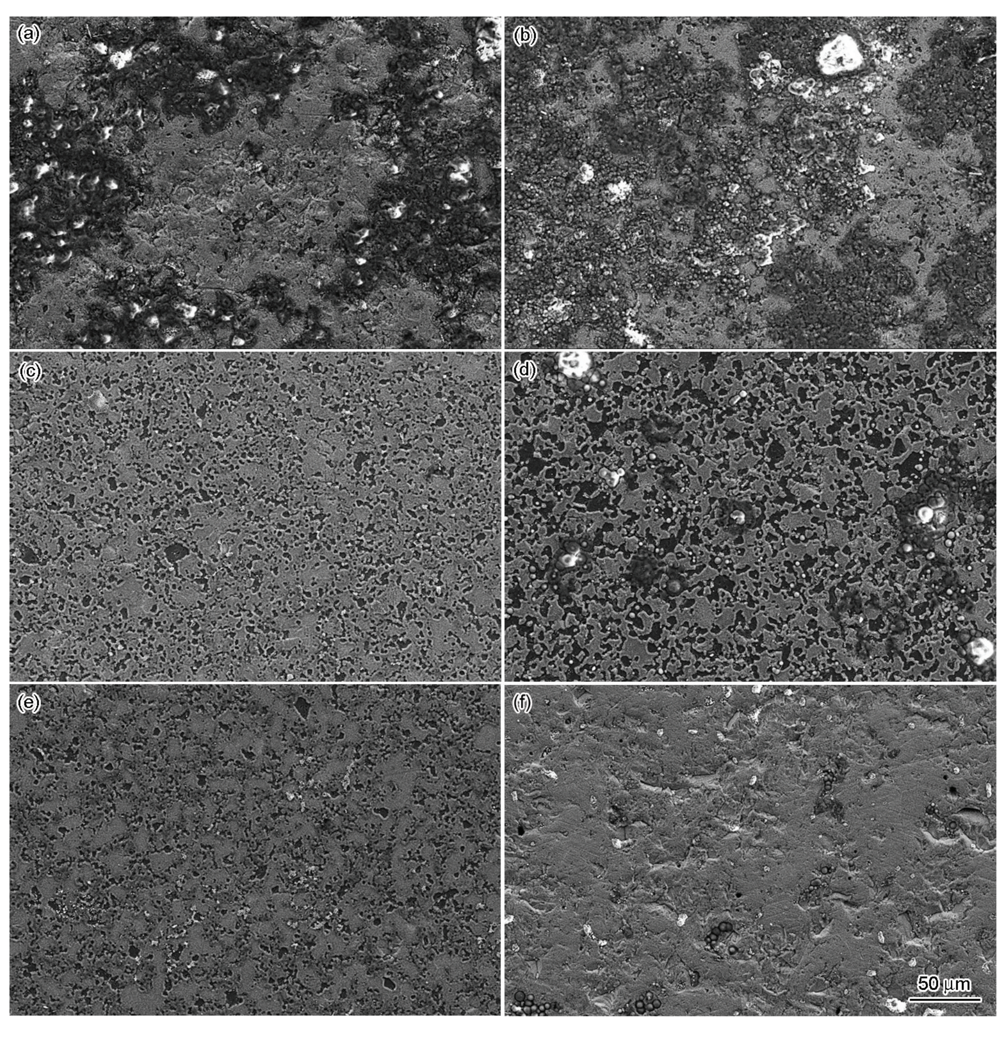


图5 6种材料样品在700℃氧化1000 h后氧化膜表面的SEM像

Fig.5 SEM surface morphologies of samples MoSiC10 (a), MoSiC20 (b), MoSiC30 (c), MoSiC45 (d), WS (e) and MS (f) oxidized at 700℃ for 1000 h

部的扩散, 使样品表现出优异的抗氧化性能。

虽然XPS结果表明其样品表面氧化膜的相组成一致, 但进一步观察6个样品SEM形貌可见, 其氧化膜表面的SEM形貌却略有不同。MoSiC30、MoSiC45和WS样品氧化膜表面清晰可见其原来基体组织(黑色SiC颗粒均匀分布在灰色$MoSi_2$基体上), 尤其SiC颗粒更是完整清晰, 没有发生变化。其原因是, SiC的氧化开始于800℃左右[21], 低温700℃对氧表现出很强的惰性, 表明氧化膜非常薄; 而MoSiC10、MoSiC20和MS样品氧化膜表面已经几乎看不到原来基体组织, MoSiC10和MoSiC20形成了大量成片的黑色区域, 而且灰色区域中的$MoSi_2$也变得粗糙、不平整, 只有SiC完整清晰(图5a), 单一MS样品表面几乎全部为$MoSi_2$灰色区域, $MoSi_2$也全部都变得粗糙、不平整。这些形貌的差异间接反映了氧化抗力的不同, MoSiC30、MoSiC45和WS抗氧化性能好于MS、MoSiC10和MoSiC20, 与氧化动力学曲线一致。但是总体上6种材料的氧化膜都很薄, 试样制备时留下的划痕仍然可见(图5a, f), 表现出优异的抗氧化性能。另外, 仔细观察还发现, 在图5b、d和f中氧化膜表面有球形物形成, 可能是在形成氧化膜的过程中氧化产物MoO_3的挥发所致。

3 分析与讨论

3.1 氧化机理分析

Chou等[2, 22]和Meschter[23]在研究$MoSi_2$的低温氧化时, 发现Mo、Si同时氧化遵循反应

$$2MoSi_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SiO_2 \tag{1}$$

从热力学的角度分析, 在700℃时此反应可以进行, 其反应式与500℃条件下的一致。上述实验结果表明, 6种材料在700℃条件下氧化1000 h都表现出优异的氧化抗力, 完全不同于在500℃氧化。要解释同种材料只是氧化温度不同却有如此大的差别, 必须分析在700℃的氧化机理。在700℃氧化的开始阶段, 材料表面与氧的接触面积较大, 氧分压较

高, 而Mo和Si不存在选择性氧化, 因此$MoSi_2$直接与O_2作用按(1)式生成MoO_3和SiO_2非晶。基体中的SiC不参加反应, 因为SiC的氧化开始于800℃左右[21], 低温700℃对氧表现出很强的惰性, 与图5氧化膜表面SEM形貌相吻合。这表明, 材料的氧化过程主要是氧与$MoSi_2$的作用。

Parthasarathy等[24]的研究表明, 在350℃氧化就形成MoO_3, 而MoO_3在500℃左右就开始挥发, 在800℃熔化。因此, 在700℃氧化时MoO_3相在形成的同时伴随着不断的挥发, 与在500℃氧化相同。由图5可见, 氧化膜表面有球形物形成, 就是氧化物MoO_3的挥发所致。但是不同于在500℃氧化的是, 在700℃氧化形成的MoO_3挥发较快, 在整个氧化过程中没有形成晶须。这主要是因为MoO_3晶须的形成需要一个量的积累, 只有当氧化膜表面挥发的MoO_3的蒸汽压达到晶须形成所需的过饱和度时才可能形成晶须, 进而破坏氧化膜的致密性, 使表面不能形成连续致密的保护膜, 因而不能起到很好的保护作用, 导致在500℃氧化时氧化抗力较差[20]。在700℃氧化时形成的MoO_3挥发得较快, 无法在氧化膜表面形成晶须, 因而SiO_2覆盖表面的面积越来越大, 对氧向反应界面扩散的阻碍作用也越来越大, 氧化动力学曲线图1b和c体现了这一过程的进行。由图1c可见, 在0-20 h之间氧化动力学曲线的波动性较大, 时高时低, 就是MoO_3相的形成挥发所致; 图1b表明, 20 h后氧化进行的相对稳定, 一直保持持续上升阶段。这就表明, SiO_2保护膜的形成很快, 大约在20 h之内几乎覆盖了大部分表面, 对氧向反应界面扩散的阻碍作用越来越大。而由于温度的升高硅迁移到反应界面的速率也越来越大, 但两者比较, 氧的扩散仍占优势, 在反应界面氧分压积累仍然很高, 仍表现为硅、钼同时氧化。

图3 XPS分析结果已表明, 最终在氧化膜表面形成了一层连续致密的SiO_2保护膜, 阻碍氧向内部的进一步扩散, 对基体起到了很好的保护作用, 即使经过1000 h的长期氧化后, 材料重量的变化都很小, 表现出优异的长期氧化抗力。

根据上述分析绘制出$MoSi_2$-SiC复合材料在700℃条件下的氧化机理示意图, 如图6所示。为了便于说明问题, 图6中将黑色反应界面部分放大。

3.2 SiC含量对氧化行为的影响

对比6种材料的氧化实验结果发现, 在700℃相同氧化条件下, 当氧化进行到大约500 h时材料的抗氧化性能有所不同。由图1可见, MS的氧化质量增加明显开始高于$MoSi_2$-SiC复合材料, 说明$MoSi_2$-SiC复合材料的抗氧化能力要好于单一$MoSi_2$的。这表明, SiC的加入提高了$MoSi_2$的抗氧化性。上述分析表明, 材料的氧化过程主要是氧与$MoSi_2$的作用。而SiC的加入一方面减少了$MoSi_2$的相对含量, 另一方面使复合材料的孔隙率比单一$MoSi_2$明显降低[17, 18], 进而减缓了氧化, 提高了复合材料的氧化抗力。XPS分析结果表明, 氧化1000 h后样品MS表

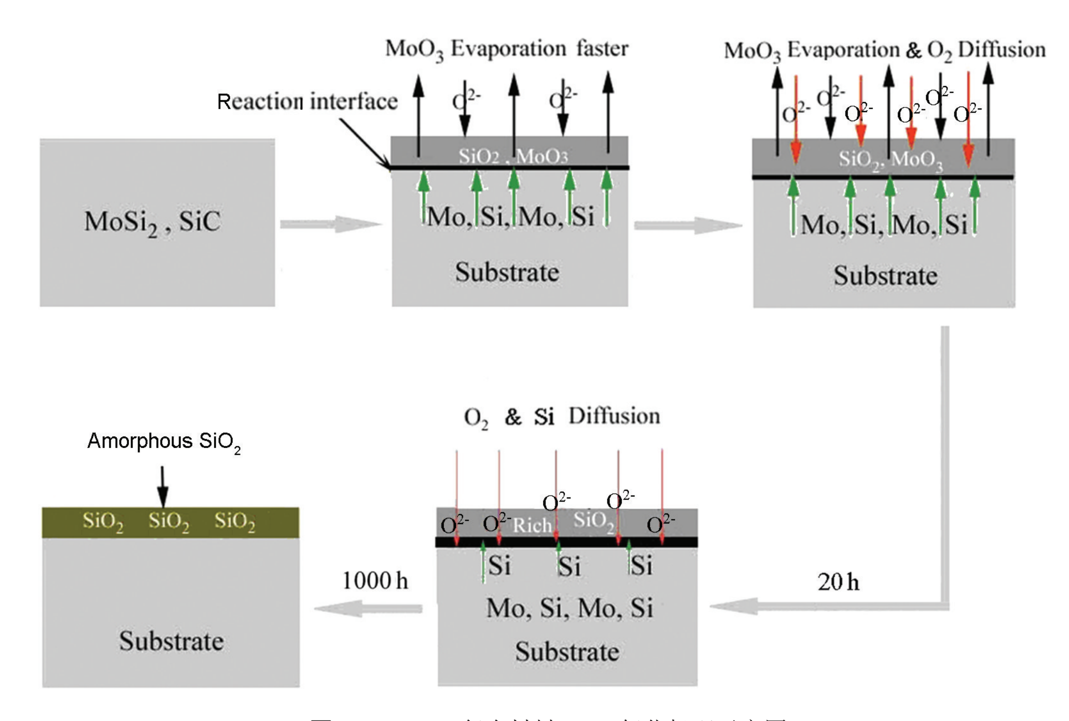


图6 $MoSi_2$-SiC复合材料700℃氧化机理示意图

Fig.6 Schematic drawing of the oxidation mechanism of $MoSi_2$-SiC composites at 700℃

面含有很少量未挥发掉的MoO_3相。这些MoO_3相残留在氧化膜中, 影响连续致密的SiO_2保护膜的形成, 也是其氧化抗力降低的原因之一。

上述氧化动力学曲线表明, 原位合成的$MoSi_2$-SiC复合材料之间的抗氧化能力没有很大的差别。

3.3 制备工艺对氧化行为的影响

从以上的实验结果可见, 在氧化动力学曲线上大概500 h以后WS的增重量明显大于MoSiC30, 表明原位合成复合材料的氧化抗力高于外加的。其原因是: 与原位合成MoSiC30相比, 制备工艺的不同导致外加复合材料(WS)的组织局部SiC粒子间距大, 粒子间距不一, 空间分布不均匀, 孔隙率高很多[18, 19]。这些因素都为氧提供扩散通道, 因此氧化质量增加较多, 氧化抗力相对较小。由此可见, 原位合成$MoSi_2$-SiC提高了致密度, 减少了孔隙率, 限制了氧的扩散, 有助于提高复合材料的低温抗氧化性能。

4 结 论

1. 在700℃氧化1000 h, $MoSi_2$-SiC复合材料的氧化抗力高于单一$MoSi_2$, 原位合成的复合材料的氧化抗力好于外加复合材料。材料氧化1000 h后均未发生pest现象。

2. 复合材料氧化膜的相组成主要为SiO_2非晶, 样品MS中还有很少量未挥发的MoO_3相。材料的氧化过程主要是氧与$MoSi_2$的作用, SiC未氧化。

3. 材料在700℃氧化仍发生硅、钼的同时氧化, 由于MoO_3的挥发较快, 表面没有晶须的形成过程, 因而在材料表面很快形成连续、致密的SiO_2非晶保护膜, 使材料在700℃表现出优异的长期抗氧化性。

参 考 文 献

1 E. Fitzer, Molybdenum disilicide as high-temperature material, in: *Proceedings of 2nd Plansee Seminar*, edited by F. Benesovsky(Vienna, Springer, 1955) p.56

2 T. C. Chou, T. G. Nieh, New observations of $MoSi_2$ pest at 500℃, Scripta Metallurgica et Materialia, **26**(10), 1637(1992)

3 C. G. McKamey, P. F. Tortorelli, J. H. DeVan, C. A. Carmichael, A study of pest oxidation in polycrystalline $MoSi_2$, Journal of Materials Research, **7**(10), 2747(1992)

4 J. H. Westbrook, D. L. Wood, “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides and related compounds, Journal of Nuclear Materials, **12**(2), 208(1964)

5 J. X. Chen, C. H. Li, Z. Fu, X. Y. Tu, M. Sundberg, R. Pompe, Low temperature oxidation behavior of a $MoSi_2$-based material, Materials Science and Engineering A, **261**(1-2), 239(1999)

6 J. Kuchino, K. Kurokawa, T. Shibayama, H. Takahashi, Effect of microstructure on oxidation resistance of $MoSi_2$ fabricated by spark plasma sintering, Vacuum, **73**(3-4), 623(2004)

7 K. Kurokawa, H. Houzumi, I. Saeki, H. Takahashi, Low temperature oxidation of fully dense and porous $MoSi_2$, Materials Science and Engineering A, **261**, 292(1999)

8 J. Arreguín-Zavala, S. Turenne, A. Martel, A. Benaissa, Microwave sintering of $MoSi_2$-Mo_5Si_3 to promote a final nanometer-scale microstructure and suppressing of pesting phenomenon, Materials Characterization, **68**, 117(2012)

9 K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata, Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X=Al, Ta, Ti, Zr and Y), Intermetallics, **4**, S133(1996)

10 T. Dasgupta, A. M. Umarji, Improved ductility and oxidation resistance in Nb and Al cosubstituted $MoSi_2$, Intermetallics, **16**(6), 739 (2008)

11 E. Ström, Y. Cao, Y. M. Yao, Low temperature oxidation of Cr-alloyed $MoSi_2$, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **17**(6), 1282(2007)

12 K. Natesan, S. C. Deevi, Oxidation behavior of molybdenum silicides and their composites, Intermetallics, **8**, 1147(2000)

13 ZHOU Hongming, LIU Gongqi, XIAO Lairong, YI Danqing, ZENG Lin, Low temperature oxidation behavior of $MoSi_2$ composites strengthened and toughened by Si_3N_4 particles and SiC whiskers, Journal of Inorganic Materials, **24**(5), 929(2009)
(周宏明, 柳公器, 肖来荣, 易丹青, 曾 麟, Si_3N_4颗粒及SiC晶须强韧化$MoSi_2$复合材料的低温氧化行为, 无机材料学报, **24**(5), 929(2009))

14 K. Hansson, M. Halvarsson, J. E. Tang, Oxidation behaviour of a $MoSi_2$-based composite in different atmospheres in the low temperature range (400-550℃), Journal of the European Ceramic Society, **24**, 3559(2004)

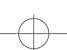
15 P. Z. Feng, X. H. Wang, Y. Q. He, Y. H. Qiang, Effect of high-temperature preoxidation treatment on the low-temperature oxidation behavior of a $MoSi_2$-based composite at 500℃, Journal of Alloys and Compounds, **473**(1-2), 185(2009)

16 YAN Jianhui, WANG Jinlin, TANG Siwen, In-situ synthesis and low temperature oxidation properties of TiC-$MoSi_2$ composites, Transaction of Materials and Heat Treatment, **32**(1), 5(2011)
(颜建辉, 王金林, 唐思文, TiC-$MoSi_2$复合材料的原位合成及其低温氧化特性, 材料热处理学报, **32**(1), 5(2011))

17 SUN Zuqing, ZHANG Laiqi, YANG Wangyue, ZHANG Yue, FU Xiaowei, A method of the preparation of in situ silicon carbide particulates reinforced molybdenum disilicide matrix composites, China Patent, ZL01141978.4(2005)
(孙祖庆, 张来启, 杨王玥, 张 跃, 傅晓伟, 一种制备碳化硅颗粒增强二硅化钼基复合材料的原位复合方法, 中国专利, ZL01141978.4(2005))

18 ZHANG Laiqi, SUN Zuqing, ZHANG Yue, YANG Wangyue, CHEN Guangnan, Microstructure and mechanical properties of in situ SiC particulates reinforced $MoSi_2$ matrix composite, Acta Metallurgica Sinica, **37**(3), 325(2001)
(张来启, 孙祖庆, 张 跃, 杨王玥, 陈光南, 原位SiC颗粒增强$MoSi_2$基复合材料的显微组织和力学性能, 金属学报, **37**(3), 325 (2001))

19 FU Xiaowei, YANG Wangyue, ZHANG Laiqi, SUN Zuqing, ZHU



Jing, High temperature creep behavior of in situ synthesized $MoSi_2$-30%SiC composite, Acta Metallurgica Sinica, **38**(7), 731(2002)
(傅晓伟, 杨王玥, 张来启, 孙祖庆, 朱 静, 原位合成$MoSi_2$-30% SiC复合材料高温蠕变行为, 金属学报, **38**(7), 731(2002))

20 ZHANG Laiqi, PAN Kunming, DUAN Lihui, LIN Junpin, Oxidation behavior of in-situ synthesized $MoSi_2$-SiC composites at 500℃, Acta Metallurgica Sinica, **49**(11), 1303(2013)
(张来启, 潘昆明, 段立辉, 林均品, 原位合成$MoSi_2$-SiC复合材料在500℃的氧化行为, 金属学报, **49**(11), 1303 (2013))

21 J. A. Lely, Shi ER, *Silicon Carbide Semi-conductor at High Temperature* (Shanghai, Shanghai Science and Technology Press, 1962) p.138
(J. A. 列来, 珥石编译, 碳化硅高温半导体(上海, 上海科学技术出版社, 1962) p.138)

22 T. C. Chou, T. G. Nieh, Comparative studies on the pest reactions of single-and poly-crystalline $MoSi_2$, Scripta Metallurgica et Materialia, **27**(1), 19(1992)

23 P. J. Meschter, Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide, Metallurgical Transactions A, **23**(6), 1763(1992)

24 T. A. Parthasarethy, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduck, Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo_5SiB_2(T2)-Mo_3Si alloys, Acta Materialia, **50**(7), 1857(2002)

